corr. to JP 4-211444

US005164438A

United States Patent [19]

Umeyama et al.

Patent Number:

5,164,438

Date of Patent:

Nov. 17, 1992

[54]	RESIN CO BARRIER	MPOSITION HAVING OXYGEN QUALITY
[75]	Inventors:	Hiroshi Umeyama; Toshikazu Katoh; Katsuhiko Kimura; Katsuyuki Ohno; Tatuo Furuse, all of Tokyo, Japan
[73]	Assignee:	Toppan Printing Co., Ltd., Tokyo, Japan
[21]	Appl. No.:	736,872
[22]	Filed:	Jul. 29, 1991
[51]		C08K 5/04 524/398; 524/399;
[52]	**	E 186, 575 157, 515138; 3631 U1, 3631 313
[58]	Field of Se	524/398, 399; 525/56, 525/57, 58, 61, 370

References Cited [56] U.S. PATENT DOCUMENTS

3,890,267 6/1975 3,914,463 10/1975 3,992,487 11/1976 4,602,062 7/1986	Allum et al. 525/61 Fukushima et al. 525/130 X Mercurio et al. 525/58 X Hemmerich et al. 525/55 X Larkin 525/61 Shepherd et al. 525/58 Chiquet 524/398 X
--	--

Primary Examiner-Bernard Lipman Assistant Examiner-J. M. Reddick

Attorney, Agent, or Firm-Armstrong & Kubovcik

ABSTRACT [57]

The saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer is mixed with an oxidation catalyst to provide a resin composition having improved oxygen barrier quality. For better formability, the composition may be mixed or laminated with another thermoplastic resin such as a polyester.

7 Claims, No Drawings

ovet in our layer

RESIN COMPOSITION HAVING OXYGEN BARRIER QUALITY

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to a resin composition having oxygen barrier quality

The saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer is thermoplastic and can be shaped by various methods including melt extrusion molding, injection molding and blow molding. In addition, this product has excellent oxygen barrier quality and hence is used extensively in packaging films, bottles, etc. However, even such saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer does not completely prevent oxygen 15 permeation and permits a certain amount of permeation. It is therefore desired to develop a material that uses the saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer and which yet has better oxygen barrier quality.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention has been accomplished under these circumstances and has as an object providing a resin composition having better oxygen barrier quality.

This object of the present invention can be attained 25 by a resin composition having oxygen barrier quality that comprises the saponified product of an ethylenevinyl acetate copolymer (EVOH) and an oxidation catalyst.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The oxidation catalyst used in the present invention may be of any type that promotes the oxidation of EVOH in such a way that EVOH reacts with the oxy- 35 gen that would otherwise permeate through EVOH, thereby improving its oxygen barrier quality. Preferred examples of such oxidation catalyst are metal catalysts that comprise compounds of transition metals. Transition metals would work as an oxidation catalyst as oxy- 40 gen reacts with EVOH in the process of transition of metal ions from an oxidized state to a reduced state and vice versa. Preferred transition metals include Co, Mn, Fe, Cu, Ni, Ti, V and Cr, with Co being particularly preferred. Compounds of those metals may be salts with 45 part by weight of cobalt element. organic acids. Exemplary salt forming organic acids include stearic acid, acetylacetonic acid, dimethyldithiocarbamic acid, linoleic acid and naphthenic acid.

Aluminum compounds can also be used as an oxidation catalyst for the principal reason of low price.

The composition of the present invention may be shaped per se but for better formability, it is desirably used in combination with other thermoplastic resins such as polyolefin resins (e.g. polyethylene and polypropylene), polyester resins, polyvinyl chloride resin 55 and polyvinylidene chloride resin. If such resins are to be used, EVOH preferably accounts for at least 4 wt % of the total resin content.

The composition of the present invention desirably contains the oxidation catalyst in such an amount that at 60 least 0.001×10^{-2} part by weight, preferably at least 0.01×10^{-2} part by weight, of a metal element is present per part by weight of EVOH. Other thermoplastic resins, if used at all, may be present in amounts of up to 100 parts by weight.

The composition of the present invention which optionally contains thermoplastic resins other than EVOH can be shaped by known thermal forming methods such

as melt extrusion molding. Sheets of pipes can be formed by melt extrusion molding. Sheeting can be used as lids on bags or containers for packaging foods and other materials. Piping may be cut at both ends, which are fitted with metallic or resin lids to make containers. The composition can also be shaped by injection molding, which is a well-known technique for shaping containers, etc. If desired, bottles may be formed by blow molding. Parisons or preforms for use in blow molding can be formed by the above-described melt extrusion molding or injection molding.

Whichever of those forming methods may be used, a layer of another thermoplastic resin may be provided on one or both sides of the shaped part of the composition of the present invention. Examples of such optional thermoplastic resins include polyesters, polyolefins, polyamides, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyacrylonitrile, polycarbonate, and modified products of these resins.

The following examples are provided for the purpose of further illustrating the present invention but are in no way to be taken as limiting.

EXAMPLE 1

One part by weight of EVOH having an ethylene content of 47 mol % and a saponification degree of at least 96% was mixed with cobalt (II) stearate in an amount of 0.025×10^{-2} part by weight in terms of cobalt element and 25 parts by weight of a polyester. The mixture was injection-molded at a resin temperature of 270° C. to make a preform. The preform was streched and blow-molded to produce bottle sample No. 1. The resin temperature during the blow molding was ca. 90° C. and the streched ratio was 1.9 (bottle height/preform height) and 3.0 (bottle diameter/preform diameter). The bottle had an average wall thickness of 0.3 mm, a capacity of 900 ml and a surface area of 0.058 m².

EXAMPLE 2

Bottle sample No. 2 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that cobalt (II) stearate was used in such an amount as to provide 0.25×10-2

EXAMPLE 3

Bottle sample No. 3 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that the preform was prepared by injection molding a mixture of one part by weight of EVOH, 0.1×10^{-2} part by weight in terms of cobalt element of cobalt (II) stearate and 100 parts by weight of a polyester at a resin temperature of 270° C.

EXAMPLE 4

Bottle sample No. 4 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that cobalt stearate was replaced by aluminum acetylacetonate that was used in such an amount as to provide 0.25×10^{-2} part by weight of aluminum element.

EXAMPLE 5

Bottle sample No. 5 was produced by repeating the 65 procedure of Example 1 except that cobalt stearate was replaced by aluminum stearate that was used in such an amount as to provide 0.25×10^{-2} part by weight of aluminum element.

50

EXAMPLE 6

Bottle sample No. 6 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that cobalt stearate was replaced by aluminum stearate that was used in such an 5 amount as to provide 0.75×10-2 part by weight of aluminum element.

procedure of Example 1 except that cobalt stearate was replaced by iron (III) dimethyldithiocarbamate that was used in such an amount as to provide 0.25×10^{-2} part by weight of iron element.

amount as to provide 0.01×10^{-2} part by weight of aluminum element.

COMPARATIVE EXAMPLE 2

Comparative sample No. 2 was produced by repeating the procedure of Example 8 except that no oxidation

catalyst was used. The oxygen permeabilities of bottle sample Nos. 8 and 9 and comparative sample No. 2 were measured by Bottle sample No. 7 was produced by repeating the 10 the Mocon method at predetermined times and the metal component is shown for the oxidation catalysts and the values of oxygen permeability are shown in milliliters per square meter at one atmosphere 15 (ml/m²·atm).

TABLE 2

	15 (111		TABL	E 2				
Sample		Metal con- centration, ×			Dxygen 2 wk	permeab	ility 2 mo.	4 mo.
No. 8	Catalyst Co Al	0.01 0.01	0.81 1.41 1.50	0.55 1.28 1.52	0.52 1.12 1.47	0.60 1.19 1.61	0.57 1.11 1.54	0.51 1.25 1.51
. Compar- ison 2								

COMPARATIVE EXAMPLE 1

Comparative sample No. 1 was produced by repeating the procedure of Example 1 except that no oxidation

The oxygen permeabilities of bottle sample Nos. 1-7 catalyst was used. and comparative sample No. 1 were measured by the 30 Mocon method at predetermined times and the results are shown in Table 1 below.

TABLE 1

		TABI						
		361.000.		Oxvge	n perm	eability		25
Sample	Cata-	Metal con- centration, × 10 ⁻² part	l day	2 wk	l mo.	2 mo.	mo.	35
No. 1 2 3 4 5 6 7 Compar-	Co Co Co Al Al Al Fe	0.025 0.25 0.1 0.25 0.25 0.75 0.25	4.78 6.20 7.83 5.39 6.61 4.43 1.65 8.30	4.26 2.17 7.48 5.22 5.65 4.07 1.91 8.31	0.51 	0.12 - - - - - 8.26	0.09	40 -
ison 1								45

In Table 1, only the metal component is shown for the oxidation catalysts and the values of oxygen permeability are shown in milliliters per square meter at one atmosphere. (ml/m2-atm).

EXAMPLE 8

A three-layered preform was prepared by multi-layer injection molding. The inner and outer layers were made of a polyester whereas the intermediate layer was made of a composition that was a mixture of one part by 55 weight of EVOH and cobalt (III) stearate that was used in such an amount as to provide 0.01×10^{-2} part by weight of cobalt element. The preform was stretched and blow-molded to produce bottle sample No. 8. The bottle had oval cross-sectioned shape and had an aver- 60 age wall thickness of 0.48 mm (intermediate composition layer: 0.06 mm), a capacity of 250 ml and a surface area of 0.03 m².

EXAMPLE 9

65 Bottle sample No. 9 was produced by repeating the procedure of Example 8 except that cobalt stearate was replaced by aluminum stearate that was used in such an

EXAMPLE 10

A five-layered container was produced by multilayer injection molding. The layer arrangement consisted, with the outermost layer mentioned first, of polypropylene/polyolefinic adhesive resin/composition of one part by weight of EVOH mixed with cobalt stearate in an amount of 0.05×10^{-2} part by weight in terms of cobalt element/polyolefinic adhesive resin/polypropylene. The thickness of the intermediate composition layer was 0.06 mm and the total wall thickness was 1 mm. The container had a surface area of 0.018 m².

COMPARATIVE EXAMPLE 3

Comparative Sample No. 3 was produced by repeating the procedure of Example 10 except that no oxidation catalyst was used.

The oxygen permeabilities of bottle sample No. 10 and comparative sample No. 3 were measured by the Mocon method at predetermined times and the results are shown in Table 3 below.

TABLE 3

			TABLE 3			
			Metal concen- tration, ×	Охуд	en perme	ability
,	Bottle	Catalyst	10 ⁻² part	5 days	l mo.	8 mo.
	sample	Catalyst		0.56	0.47	0.47
	10	Co	0.05	0.79	0.82	0.72
	Compar-	_	-	0		
	ison 3					

In Table 3, only the metal component is shown for the oxidation catalyst and the values of oxygen permeability are shown in milliliters per square meter at one

atmosphere (ml/m2-atm). As is apparent from the foregoing description, the present invention is capable of providing EVOH-containing compositions having excellent oxygen barrier quality.

1. A resin composition having oxygen barrier quality that comprises an oxidation catalyst comprising a salt of an organic acid and a metal element selected from the group consisting of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and 5

Al and a saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer.

- 2. A resin composition according to claim 1 wherein the metal element is cobalt.
- 3. A resin composition according to claim 1 wherein the metal element is aluminum.
- 4. A resin composition according to claim 1 wherein the oxidation catalyst is contained in such an amount that a metal element is present in an amount of at least 10 the thermoplastic resin is a polyester resin. 0.001×10^{-2} part by weight per part by weight of the 0.001×10^{-2} part by weight per part by weight of the

6 saponified product of an ethylene-vinyl acetate copoly-

- 5. A resin composition according to claim 1 wherein the saponified product of an ethylene-vinyl acetate copolymer is contained in an amount of at least 4 wt % of the total resin content.
- 6. A resin composition according to claim 1 which further contains a thermoplastic resin.
- 7. A resin composition according to claim 6 wherein

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

com. US 5,164,438

技術表示箇所

(19) 日本国特許庁(JP)

(51) Int.Cl.5

C08L 23/26

(12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

7107-4 J

識別記号

LDM

FΙ

(11)特許出願公開番号

特開平4-211444

(43)公開日 平成4年(1992)8月3日

C 0 8 K 3/24 5/09 C 0 8 L 29/04		審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)
(21)出願番号	特願平3-47002	(71)出類人 000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22)出願日 (31)優先権主張爭号 (32)優先日	平 2 (1990) 3 月12日	(72)発明者 梅村 浩 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 (72)発明者 木村 克多
(32) 優先權主張国	日本(JP)	東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印 刷株式会社内
		東京都台東区台東一丁月5番1号 凸版印刷株式会社内
		最終頁に統く

^{(54) 【}発明の名称】 酸素パリヤー性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】より酸素パリヤー性の優れたエチレンー酢酸ビ 二ル共重合体ケン化物系組成物を提供する。

【構成】エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物と酸化 触媒の混合物を用いることにより酸素バリヤー性が向上 する。成形加工性向上のため、ポリエステルを混合した り、ポリエステル等と積層することもできる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エテレン一酢酸ビニル共重合体ケン化物と 酸化触媒から成る酸素パリヤー性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は酸素パリヤー性樹脂組成 物に関する。

[0002]

【従来の技術】エチレンー酢酸ビニル井重合体ケン化物 は熱可塑性であって、溶融押出成形、射出成形、中空成 10 形等の方法で成形可能であり、しかも酸素パリヤー性に 極めて優れることから、包装用のフィルム、ボトル等に 数多く使用されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、かかる エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物も完全に酸素透 過を防止するわけではなく、一定量の透過を許容する。

【0004】そこで、かかるエチレン一酢酸ピニル共重 合体テン化物を使用して、しかもより一層酸素パリヤー 性に優れた素材が要望されることとなる。

【0005】本発明は、かかる事情に鑑みてより酸素パ リヤー性の優れた組成物を提供することを目的とする。 [0006]

【課題を解決するための手段】この目的を達成するた め、本発明は、エテレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (EVOH) と酸化触媒から成る酸素パリヤー性樹脂組 成物を提供する。

[0007] 本発明に用いられる酸化触媒とは、EVO Hの酸素酸化を促血させることにより、EVOHを浸透 てEVOHの酸素パリヤー性を向上させるものであれば 良く、このような酸化触媒としは好ましくは遷移金属の 化合物等から成る金属触媒が用いられる。このような遷 移金属の場合、金属イオンが酸化状態から還元状態、運 元状態から酸化状態へと選移する過程で酸素とEVOH が反応することにより酸化触媒として作用すると考えら れる.

【0008】 遷移金萬としては、好ましくはCo、M n、Fe、Cu、Ni、Ti、V、Cr等の金属が挙げ の化合物としては、有機酸の塩が用いられる。このよう な有機酸としては例えば、ステアリン酸、アセチルアセ トン酸、ジメチルジチオカルパミン酸、リノール酸、ナ フテン酸等が挙げられる。

【0009】また、本発明において酸化触媒としては、 安価であること等の理由によりアルミニウム化合物を用 いることもできる。

【0010】本発明の組成物は、そのまま成形しても良 いが、成形加工性を向上するため、他の樹脂と混合して 使用することが望ましい。他の樹脂としては、例えばボー50 コパルト元素が0、 $2.5 imes 1.0 ^{-1}$ 重量部となる量のステ

リエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、 示りエステル樹脂、ボリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニ リデン樹脂等が例示できる。EVOHはこの樹脂分全体 の4重量%以上を占めることが望ましい。

【0011】本発明の組成的は、EVOH1重量部に対 して、金属元素が0.01・10 重量部以上となる量 混合することが望ましい。好ましくは0. 1×10~重 量部以上である。他の熱可塑性樹脂は0~100重量部 である。

【0012】本発明の組成物またはこれに他の樹脂を見 合した組成物は、周知の熱による成形法で成形すること かできる。

【0013】例えば、溶融押出成形法である。得られる 成形物はシート状、もしくはパイプ状である。シート状 成形物は袋もしくは容器の蓋材として食品等の包装に使 用することができる。またパイプ状の成形物は両端を切 断した後、この両端に金属製又は歯脂製の蓋を適用する ことにより、容器として使用できる。

【0014】また、射出成形法により成形物を成形して 20 も良い。射出成形法は周知の技術で、例えば、容器を成 形することができる。

【0015】また、中空成形法によりポトルを成形して も良い。中空成形に用いるパリソンまたはプリフォーム は上述の溶験押出成形法または射出成形法によって得る ことができる。

【0016】なお、いずれの成形法においても、組成物 から成る成形物の片側または両側に別の熱可塑性樹脂の 層を設けることができる。別の熱可塑性樹脂としては、 ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリ塩化 送過しようとする酸素をEVOHと反応させ、結果とし 30 ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、 ポリカーポネート、あるいはこれらの変性樹脂などが使 用できる。

[0017]

【実施例】以下に本発明を更に具体的に説明する。

[0013]

<実施例1>

エチレン含有率47モル%、ケン化率96%以上のEV OH1重量部に対して、コパルト元素が0.025×1 0-2重量部となる量のステアリン酸コパルト(二価)、 られ、中でもC o が好ましく用いられる。これらの金属 -40 ポリエステル 2 5 重量部を混合し、樹脂温度 2 7 0 % で 射出成形してプリフォームを製造した。

【0019】このプリフォームを用いて延伸中空成形し てポトル試料1を製造した。中空成形時の樹脂温度は約 90℃、延伸倍率は、縦(ポトル高さ/プリフォーム高 さ) 1. 9倍、横(ボトル径/プリフォーム径)3. 0 倍であり、得られたボトルの平均肉厚は 0.3 mm,内 容量900ml、表面積0.058㎡ である。

[0020]

-4.8-

<実施例2>

アリン酸コバルト (二価) を用いた外は実施例1と同様 *【0024】 にポトル試料2を製造した。

[0021]

<実施例3>

EVOH1重量部に対してコパルト元素が0.1×10 ⁻² 重盘部となる量のステアリン酸コパルト(二価)、ポ リエステル100重量部を混合し、樹脂温度270℃で 射出成形して製造したプリフォームを用いた外は実施例 1と同様にボトル試料3を製造した。

[0022]

<実施例4>

ステアリン酸コバルトの代わりにアルミニウム元素が 0. 25×10⁻²重量部となる量のアルミニウムアセチ ルアセトネートを使用した外は実施例1と同様にボトル 試料4を製造した。

[0023]

<実施例5>

ステアリン酸コパルトの代わりにアルミニウム元素が 0. 25×10⁻²重量部となる量のステアリン酸アルミ ニウムを使用した外は実施例1と同様にポトル試料5を 20 【0028】 製造した。

<実施例6>

ステアリン酸コバルトの代わりにアルミニウム元素が 0. 75×10 * 重量部となる量のステアリン酸アルミ ニウムを使用した外は実施例1と同様にポトル試料6を 製造した。

[0025]

<実施例7>

ステアリン酸コパルトの代わりに鉄元素が0.25×1 10 0 2 重量部となる量の鉄 (三価) ジメチルジチオカルバ メートを使用した外は実施例1と同様にポトル試料7を 製造した。

[0026]

<比較例1>

酸化触媒を混合しなかった外は実施例1と同様に比較試 料1を製造した。

【0027】ポトル試料1~7、比較試料1の酸素透過 率をモコン法により発時的に測定した結果を表1に示 す。

【表 1 】

試 料	触媒	金属濃度	酸	∄ j	走道	孪	
		× 1 0 - z 音序	1 Ħ	2.週	1月	2月	3月
ポトル試料1	Со	0.025	4.78	4.26	_	_	_
ポトル試料2	Со	0. 25	6.20	2.17	0.51	0.12	0.09
ポトル試料3	Co	0. 1	7.83	7.48	_	_	
ボトル技料4	ΑI	0. 2 5	5.39	5.22	_	_	
ボトル試料5	A 1	0. 25	6.61	5.65	_	_	_
ボトル試料 5	A 1	0. 75	4.43	4.07		_	-
ボトル試料で	Гe	0. 25	1.65	L.91	_		
比较 試料1	_		8.30	8.31	8.37	8.26	8.29

表中、触媒は金属のみを示し、酸素透過率の単位はm 1 /m²・a tmである。

[0029]

<実施例8>

多層射出成形法により三層のブリフォームを製造した。 50 内外層はポリエステル、中間層はEVOH1重量部に対 5

してコパルト元素がり、01×10つ重量部となる量の ステアリン酸コパルト (三価) を混合した組成物であ

【0030】このプリフォームを用いて延伸中空成形し てボトル試料8を製造した。得られたボトルの平均肉厚 は0. 48mm(組成物層0. 06mm)、内容量25 0 m [、表面積 0.03 m²の偏平なポトルである。

[0031] 〈実施例9>

ステアリン酸コパルトの代わりにアルミニウム元素が 10 【0034】 0. 01×10⁻² 重量部となる量のステアリン酸アルミ ニウムを使用した外は実施例1と同様にボトル試料9を*

* 製造した。

[0032]

<比較例2>

酸化触媒を混合しなかった外は実施例8と同様に比較試 科2を製造した。

【0033】ポトル試料8、9、比較試料2の酸素透過 率をモコン法により経時的に測定した結果を表2に示 す。表中、触媒は金属のみを示し、酸素透過率の単位は ml/m²·atmである。

【表 2]

試 料	触煤	金属建度 酸		段 北	Š	過季		
		× 1 0 -2 =3	18	1週	2 週	1月	2月	4月
ポトル試料8	C •	0.01	0.81	0.55	0.52	0.60	0.57	0.51
ポトル試料 9	ΑI	0. 01	1.41	1.23	1.12	1.19	1.11	1.25
比较 读料 2			1.50	1.52	1.47	1.61	1.54	1.51

[0035]

<実施例10>

多層射出成形法により五層の容器を製造した。層構成 は、外層から順に「ポリプロピレン/ポリオレフィン系 接着性樹脂/EVOH1重量部に対しコパルト元素が 30 【0037】ポトル試料10、比較試料3の酸素透過率 0. 05×10⁻² 重量部となる**量**のステアリン酸コパル トを混合した組成物/ポリオレフィン系接着性樹脂/ポ リプロピレン」で、組成物層の厚みは0.06mm、総 厚1mm、表面積0.018m³である。

%[0036]

<比較例3>

酸化触媒を混合しなかった外は実施例10と同様に比較 試料3を製造した。

をモコン法により経時的に測定した結果を表3に示す。 [0038]

【表3】

ボトル試料	触媒	金属器度	酸素透道率					
		× 1 0 - 2 = 3	5 🗄	1月	8月			
ボトル試料10	Co	0.05	0.56	0.47	0.47			
比較 試料3	_		0.79	0.82	0.72			

表中、触媒は金属のみを示し、酸素透過率の単位はm! /m²・a t m である。

[0039]

【効果】以上のように、本発明によれば、酸素パリヤー 性に優れたEVOH系組成物を得ることができる。

フロントページの続き

 (72)発明者
 大野 克之
 (72)発明者
 古瀬 達雄

 東京都台東区台東一丁目5番1号
 凸版印
 東京都台東区

 刷株式会社内
 馴株式会社内

(72)発明者 古瀬 達雄 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印 刷株式会社内